

Exhibit 4

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Clear Selections	<input type="button" value="Print/Save Selected"/>	<input type="button" value="Send Results"/>	<input type="button" value="Display Selected"/>	Format Free
--	---	--	---	---	----------------

1. ☐ 1/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007074908

WPI Acc No: 1987-074905/198711

XRAM Acc No: C87-031029

Two-component hair-dyeing agent - comprises 1st component  
contg. oxidative dye intermediate and iron cpd. and 2nd component contg.  
hydrogen peroxide

Patent Assignee: TAKARA BELMONT CO LTD (TAKA-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62026212	A	19870204	JP 85163823	A	19850726	198711 B
JP 94065643	B2	19940824	JP 85163823	A	19850726	199432

Priority Applications (No Type Date): JP 85163823 A 19850726

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62026212	A		6		
JP 94065643	B2	4		A61K-007/13	Based on patent JP 62026212

Abstract (Basic): JP 62026212 A

The agent comprises component 1, contg. oxidative dye intermediate  
as effective ingredient and cpd. contg. iron ion 1-100 ppm, and  
component 2, contg. hydrogen peroxide as effective ingredient.

USE - The agent offers excellent glossy finish in dyeing without  
irritating hair and skin.

0/0

Title Terms: TWO; COMPONENT; HAIR; DYE; AGENT; COMPRISE; COMPONENT; CONTAIN  
; OXIDATION; DYE; INTERMEDIATE; IRON; COMPOUND; COMPONENT; CONTAIN;  
HYDROGEN; PEROXIDE

Derwent Class: D21; E36

International Patent Class (Main): A61K-007/13

File Segment: GPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2005 Thomson Derwent. All rights reserved.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Clear Selections	<input type="button" value="Print/Save Selected"/>	<input type="button" value="Send Results"/>	<input type="button" value="Display Selected"/>	Format Free
--	---	--	---	---	----------------

© 2005 Dialog, a Thomson business

Best Available Copy

【物件名】

甲第4号証

【添付書類】

6  275

甲第4号証

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-26212

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)2月4日

A 61 K 7/13

7417-4C.

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 染毛剤

⑯ 特 願 昭60-153823

⑰ 出 願 昭60(1985)7月26日

⑱ 発 明 者 瀬 川 博 嗣 大阪市南区島之内2丁目13番22号 タカラベルモント株式  
会社内⑲ 発 明 者 吉 井 伸 一 大阪市南区島之内2丁目13番22号 タカラベルモント株式  
会社内⑳ 出 願 人 タカラベルモント株式 大阪市南区島之内2丁目13番22号  
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 滝野 秀雄

明 細 書

## 1. 発明の名称

染毛剤

## 2. 特許請求の範囲

酸化染料中間体を有効成分として含有すると共に鉄イオン化合物を鉄イオンとして1～100 ppm含有する第1剤と、過酸化水素を有効成分として含有する第2剤とからなることを特徴とする染毛剤。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は染毛剤、詳しくは染毛処理時間を極めて短縮し得ると共に染毛に伴って頭皮及び毛髪に対する損傷が少なく、かつ染毛後の感熱にも優れた酸化染毛剤に関する。

(従来の技術)

従来、毛髪の染色に使用される染毛剤としては、酸化染毛剤が1次染毛剤や金属性染毛剤等の他の染毛剤と比較して、永久染毛剤と呼ばれるように色持ちが良く、色調も豊富で仕上がりが鮮明である

ことから、近年染毛剤の主流を占めるに至っている。

この酸化染毛剤は一般に染料中間体を主剤とし、これにアンモニアなどのアルカリ剤を配合してpHを9～11に調整した第1剤と、4～8 Mの過酸化水素に少量の安定剤を配合してpHを2～3に調整した第2剤とからなり、染毛処理の直前に第1剤と第2剤とを混合し、pH9～10の混液として毛髪に塗布し使用されるものである。しかし、第1剤中に配合されるアルカリ剤は毛髪への染料中間体の浸透、吸着を高めると共に、第2剤中の過酸化水素を分解して酸素の発生を促進させる重要な作用を有し、又、この酸素は毛髪のメラニン色素を破壊して脱色する作用と、第1剤中の染料中間体を酸化重合し、毛髪内部に不溶性の発色色素を生成させる作用を有する。

しかし、このような従来の酸化染毛剤では、第1剤中の染料中間体が酸化重合して不溶性色素が形成されるまでに30～40分の長時間を要するため、被施術人にとってはこの長時間の間静止状

(2)

特開昭62-26212

## 特開昭62-26212 (2)

態を維持しなければならない苦痛を伴うと共に、 $\text{pH} \sim 10$  の強アルカリ溶液で長時間処理されるため、頭皮、毛髪に少なからず損傷を与えるという欠点がある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は従来の脱色染毛剤のかかる欠点に着目してなされたもので、第1剤中の染料中間体の酸化重合が迅速に進行することにより処理時間を著しく短縮することができ、又、処理液の $\text{pH}$ も中性附近に保持することにより、頭皮、毛髪への損傷及び負担を軽減し、さらに仕上りの脱色についても優れた染毛剤を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等はかかる目的を達成する手段について種々研究を行なった結果、第1剤中の染料中間体に鉄イオンを微量共存させることによって、第2剤中の過酸化水素による酸化反応を鉄イオンを介して酸化的に促進し得ると共に、第1剤中に配合されるアルカリ剤についてもアンモニアに代えてアルカリ度の弱い有機アミンを使用し、第1剤

と第2剤との混液の $\text{pH}$ を中性附近に保持することにより、上記の目的を効果的に達成し得ることを発見し本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は酸化染料中間体を有効成分として含有すると共に、鉄イオン化合物を鉄イオンとして1～100ppm含有する第1剤と、過酸化水素を有効成分として含有する第2剤とからなる染毛剤である。

本発明において染毛剤の第1剤中に有効成分として含有される染料中間体は、反応によって不溶性の発色重合体を生成する親電子試薬前駆体とカップリング剤とからなる。このうち親電子試薬前駆体としてはp-フェニレンジアミン、トルエン2,5-ジアミン、p-アミノフェノールなどが挙げられ、一方、カップリング剤としてはm-フェニレンジアミン、m-アミノフェノール、レゾルシン、2,6-ジアミノピリジン、メナフトール、5-アミノ-0-クレゾールなどが挙げられる。

これらの染料中間体の割合と $\text{pH}$ の調整により

黒色から茶、赤色に至る種々の色調の発色重合体を生成させることができる。

次に、第1剤中に微量添加される鉄イオン化合物としては、塩化第2鉄が最も望ましいが液中で2価又は3価の鉄イオンを生成する化合物であればよく、硫酸第1鉄、硫酸第2鉄、硫酸第1鉄アンモニウム、硫酸第2鉄アンモニウム、クエン酸第2鉄、クエン酸鉄アンモニウム、シュウ酸第1鉄、乳酸第1鉄、ピロリン酸第2鉄なども使用することができる。

これらの鉄イオン化合物は鉄イオンとして第1剤中に1～100ppm添加される。添加量が1ppm未満ではその効果が十分でなく、又、100ppmを超えると第1剤中で染料中間体自体が反応し不溶性重合体となってしまい染毛効果が得られないので好ましくない。

又、第1剤中に配合される透過促進剤としてのアルカリ剤としては、アンモニアでは強アルカリであるため従来の染毛剤と同様の問題点を生ずるほか、鉄イオン化合物が不溶性の水酸化鉄を生成

して本発明における鉄イオンの作用機構を阻害するので好ましくない。そのため、このような問題を生ずることのないアルカリ剤として有機アミンが使用される。この有機アミンとしては例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等を挙げることができる。

以上述べた染料中間体、鉄イオン化合物、有機アミン等は、染毛剤に通常配合される溶剤、クリームベース剤、界面活性剤、乳化剤、香料等と共に精製水に溶解させることにより第1剤とされる。このようにして調整される第1剤の $\text{pH}$ は約8.5前後である。

次に、第2剤は過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )を第2剤全量中に4～6重量%含有すると共に、微量の安定剤、 $\text{pH}$ 調整剤を精製水に加えて全体の $\text{pH}$ を約2～3に調整して得られるものである。

上記の第1剤と第2剤は使用時に夫々約1:1(重量比)の割合で混合し、その $\text{pH}$ を約8.5～8.5の範囲に調整して使用に供される。

(3)

特開昭62-26212

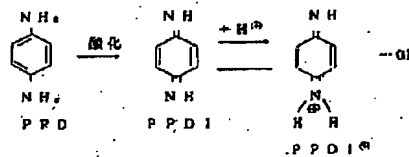
## (作 用)

本発明における染料中間体からの発色重合体の生成機構は以下の如くである。

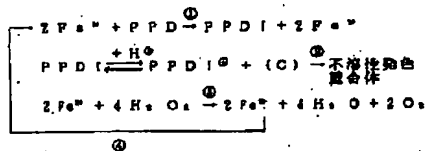
すなわち、染料中間体を構成する試電子試薬前駆体として

-フェニレンジアミン (PPD) を使用した場合を例として説明すると、まず、PPDは次式(1)のように酸化されて

-フェニレンジイミン (PPDI) となるが、こ



のPPDIはプロトン化されたジイミウムイオン (PPDI<sup>⊕</sup>) と平衡状態にあり、このPPDI<sup>⊕</sup>が試電子試薬となって式(2)のように電子の豊富なカップリング剤 (C) と



うに①-③の順に又、2価の鉄イオン (Fe<sup>2+</sup>) が添加された場合は①-③の順に反応が進み、一方鉄イオンは3価に2価の酸化還元を繰返し、結局反応生成物は発色した不溶性の酸化染料重合体と過酸化水素分解物となり、2価又は3価の鉄イオン化合物は反応の触媒として機能したことになる。

このように本発明によれば、PPDが従来の酸化染料剤のようにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>により酸化されてPPDIを生成する反応に比し、Fe<sup>3+</sup>により酸化されてPPDIを生成する反応が格段に速い。又、PPDIが生成された後、カップリング剤 (C) と反応して不溶性発色重合体を生成する反応は前述のように極めて速いから、染毛処理時間は極めて短縮されることになる。

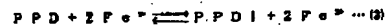
## 特開昭62-26212 (3)

PPDI<sup>⊕</sup> + カップリング剤 (C) → 不溶性発色重合体  
... (4)

反応し、2価及び3価の鉄イオンを経て最終的に不溶性の発色重合体を生成する。

この場合、式(2)の反応は瞬間的に迅速に行なわれるため、反応の律速段階は式(1)におけるPPDからPPDIの生成速度にある。

一方、PPDは3価の鉄イオン (Fe<sup>3+</sup>) の存在下で、次式(5)のようにPPDIと1価の鉄イオン (Fe<sup>2+</sup>) との間に平衡関係にあるが、



2価の鉄イオン (Fe<sup>2+</sup>) は過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) により次式(6)のように酸化され



て直ちに3価の鉄イオン (Fe<sup>3+</sup>) に戻るため、式(5)の平衡は常に右矢印方向に進行し、PPDはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の存在下でFe<sup>3+</sup>により速かにPPDIに変換される。

従って、上記の反応機構をまとめると、次式のよ

## (実施例)

以下に本発明を実施例及び比較例を掲げて更に詳細に説明する。

## (染毛剤の調製)

先ず次表左欄に示す配合剤を用いて実施例1～4の本発明の第1剤を調製した。

## 第1剤

配 合 剤	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
(試電子試薬前駆体) p-フェニレンジアミン	重量部 1.0	重量部 1.1	重量部 1.1	重量部 0.8
p-アミノフェノール (カップリング剤) p-フェニレンジアミン	0.4	0.4	0.4	
p-アミノフェノール レズルシン		0.2 0.3	0.2 0.3	0.15 0.1
2,6-ジアミノピリジン	0.3			
5-アミノ-8-クレゾール				0.25
(鉄イオン化合物) 塩化鉄(III) (Fe <sup>3+</sup> 濃度 ppm)	0.002 (4)	0.01 (20)	0.001 (2)	0.002 (4)

(4)

特開昭62-26212

特開昭62-26212(4)

配 合 剤	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
(クリームベース剤) ステアリアルアルコール	質量部 5.0	質量部 5.0	質量部 5.0	質量部 5.0
ワセリン	2.0	2.0	2.0	2.0
ポリシチル酸イソア ロピル	2.0	2.0	2.0	2.0
(乳化剤) オキシエチレン セチルエーテル	1.5	1.5	1.5	1.5
塩化ステアリアルトリ メチルアンモニウム	3.0	3.0	3.0	3.0
(有機アミン) モノエタノールアミ ン	0.8	0.3	1.5	1.5
(香料)	0.2	0.2	0.2	0.2
精製水	84.1	84.0	82.8	84.6
全 量	100.0	100.0	100.0	100.0

又、実施例1～4の第1剤に適用される第2剤  
を以下の配合剤を用いて調製した。

第2剤

配 合 剤	配 合 剤 合
過酸化水素	6 質量部
(安定剤)	
フェナセチン	質量
(pH調整剤)	
リン酸+酸性ピロ リン酸ナトリウム	全量のpH2.7に調整
精製水	量 量
全 量	100.0

上記第1剤と第2剤とを夫々1:1(質量比)  
で混合して本発明の除毛剤を処置区に適用した。  
調製した除毛剤のpH及び比較例(従来市販品)  
のpHは以下の通りであった。

区 分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例
除毛剤pH	7.6	7.5	7.8	7.8	9.7

(染色試験)

ヤクの白い毛束約1gを一式にし、実施例1～  
4及び比較例の除毛剤20gを夫々塗布して自然  
放置し、染色時間と得られた色調を調査した結果  
は第1表のとおりであった。

第1表

区 分	染色時間(分)	色 調
実施例1	5	藍青色
実施例2	10	黒っぽい色
実施例3	10	暗っぽい色
実施例4	5	赤っぽい色
比較例	30	黒っぽい色

(頭髪除毛試験)

白髪帯じりの人の頭髪を実施例1～4及び比較  
例の除毛剤を用いて処理し、処理時間及び染色状  
態として色調、感触、痛について夫々10名のバ  
ネルについて評価した結果を第2表に示した。な  
お表中○印は比較例に比し良い、△印は同等であ  
ることを示す。

第2表

区 分	処理時間 (分)	染 色 状 態		
		色 調	感 触	痛
実施例1	5	均一な黒 青色	○	△
実施例2	10	均一な黒 っぽい色	○	△
実施例3	10	均一な暗 っぽい色	○	△
実施例4	5	均一な赤 っぽい色	○	○
比較例	30	均一な黒 青色	-	-

以上の試験結果から実施例1～4に示す本発明  
の除毛剤による処理時間は5～10分と従来の除  
毛剤の30分に比し大幅に短縮することができ、  
又、除毛による色調も黒青色から赤っぽい色に至る  
種々の色調に均一に除毛され、又、処理後の毛根  
の感触も従来品に比し格段に優れており、痛につ  
いても従来品と同等かより優ることが判明した。  
(発明の効果)

本発明の除毛剤は以上詳述に説明した作用及び

(5)

特開昭62-26212

特開昭62-26212 (5)

特許出願書 第 183823 号 (特許)

昭和60年 9月30日

特許出願書 第 183823 号 (特許)

1. 事件の表示 昭和60年 特許第 183823 号

2. 発明の名称 染 毛 剤

3. 補正をする者 特許出願人  
住所 大阪府大阪市南区島之内 2丁目1番22号  
名称 タカラベルモント株式会社4. 代理人 住所 東京都千代田区千代田 2-1-1 (昭和ビル) 601  
電話 東京 (502) 3171 代表

氏名 (0068) 弁護士 佐藤 隆夫 代表

5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日

6. 補正により追加する発明の総

7. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容 記載の通り

方式 (特)

実施例の結果からも明かなように、酸化染料中間体を有効成分として含有する第1剤中に鉄イオン化合物を微量含有させることによって、鉄電子試薬前駆体の酸化による鉄電子試薬の生成を従来の過酸化水素のみによる酸化に比し著しく促進させることに成功したから、鉄電子試薬とカップリング剤との反応に基づく不溶性染色重合体の生成に要する処理時間が従来の染毛剤に比し極めて短縮され、被施術人に与える苦痛を殆ど解消できる効果を得られる。又、本発明の染毛剤はアンモニアのような強アルカリ剤を用せず、有機アミンを使用してそのpHを中性附近の6.8~8.5の範囲に調整したから、従来の染毛剤に比し頭皮、毛髪を損傷するおそれもなく、かつ仕上りの感触、艶についても格段に優れた効果を得られる等の利点がある。

特許出願人 タカラベルモント株式会社

代理人 佐藤 隆夫 代表

補正の内容 (特開昭60-183823号)

1) 明細書の特許請求の範囲を下記のとおり補正する。

記

酸化染料中間体を有効成分として含有すると共に鉄イオン化合物を含有する第1剤と、過酸化水素を有効成分として含有する第2剤とからなることを特徴とする染毛剤。

2) 明細書第4頁第5行~第6行、「鉄イオンとして1~100ppm」を削除する。

3) 同、第5頁第12行、「1~100ppm」を「0.5~100ppm」と、又、「1ppm」を「0.5ppm」と補正する。

4) 同、第10頁第5~6行、「実施例1~4」を「実施例1~5」と補正する。

5) 同、第10頁及び第11頁の表を以下のとおり補正する。

配 合 剤	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
(鉄電子試薬前駆体) p-フェニレンジアミン	1.2	1.1	1.1	0.8	1.2
p-アミノフェノール		0.4	0.4	0.4	
(カップリング剤) p-フェニレンジアミン	0.4				0.4
p-アミノフェノール		0.1	0.2	0.15	
レゾルシン		0.3	0.3	0.1	
2,6-ジアミノピリジン	0.2				0.3
5-アミノ-D-クレゾール				0.25	
(鉄イオン化合物) 過酸化水素 (pH調整剤)	0.002 (4)	0.1 (10)	0.001 (2)	0.002 (4)	0.00025 (0.5)
(クレームベース剤) ステアシルアルコー	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ワセリン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
オキシステル酸イソブ	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ロピル					
(乳化剤) ポリオキシエチレン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
セチルエーテル					

(6)

特開昭62-26212

特開昭62-26212 (6)

配合剤	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
塩化メタクリル モノメチルエーテル	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(有機アミン) モノエタノールアミ	0.3	0.3			0.3
トリエタノールアミ			1.5	1.5	
(量 部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
初 期 水	84.1	84.0	85.8	84.8	84.1
合 量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

6) 同、第12頁第1行、「実施例1〜4」を「実施例1〜5」と修正する。

7) 同、第12頁下第1行〜第2行の表で、上欄の「実施例4」と「比較例」との間に「実施例5」を挿入し、下欄の「7.0」と「9.7」との間に「7.5」を挿入する。

8) 同、第13頁第1表の区分欄中「実施例4」の次に「実施例5」を挿入し、「実施例5」に対応する乾燥時間の欄に「8」、色調欄に「黒青色」を夫々挿入する。

9) 同、第14頁第2表の区分欄中「実施例4」の次に「実施例5」を挿入し、「実施例5」に対応する乾燥時間の欄に「8」、色調欄に「均一な黒青色」、顔料の欄に「○」、乾の欄に「△」を夫々挿入する。

10) 同、第14頁下第9行、「実施例1〜4」を「実施例1〜5」と修正する。

特許出願人 タカラベルモント株式会社

代 理 人 國 野 秀 雄



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**